

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第6期

Vol.39 No.6

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

北京市二次有机气溶胶生成潜势的日变化规律	刘俊, 楚碧武, 贺泓 (2505)
太原冬季 PM _{2.5} 影响霾污染的关键尺度谱特征	杨素英, 余欣洋, 赵秀勇, 李义宇, 孙洪娉, 田芷洁, 李岩, 吴尚, 王梓航 (2512)
盘锦市冬季 PM _{2.5} 水溶性离子特征及来源分析	张蕾, 姬亚芹, 王士宝, 赵静琦, 张军, 李越洋, 张伟 (2521)
广州市天河区 2016 年雨季挥发性有机物污染特征及来源解析	古颖纲, 虞小芳, 杨闻达, 田智林, 李梅, 程鹏 (2528)
热带树木燃烧颗粒物中脱水糖和醋基烯的排放特征	金诚妙, 崔敏, 韩勇, 陈颖军, 唐娇, 李军, 张干 (2538)
天津地区污染天气分析中垂直扩散指标构建及运用	蔡子颖, 韩素芹, 张敏, 姚青, 刘敬乐 (2548)
亚热带农田和林地大气氨湿沉降与混合沉降比较	朱潇, 王杰飞, 沈健林, 肖润林, 王娟, 吴金水, 李勇 (2557)
京津冀地区黄标车政策的总量减排效益评估	卢亚灵, 周佳, 程曦, 张伟, 蒋洪强 (2566)
北京北运河河流生态系统健康评价	顾晓昀, 徐宗学, 刘麟菲, 殷旭旺, 王汨 (2576)
长江武汉段丰水期水体和沉积物中多环芳烃及邻苯二甲酸酯类有机污染物污染特征及来源分析	董磊, 汤显强, 林莉, 郇超, 黎睿, 吴敏 (2588)
福建省敖江下游抗生素抗性基因分布特征	张丹丹, 郭亚平, 任红云, 周昕原, 黄福义, 张炯 (2600)
三峡库区支流河口沉积物重金属分布特征及风险评价	方志青, 陈秋禹, 尹德良, 王志康, 孙涛, 王永敏, 谢德体, 王定勇 (2607)
三峡水库蓄水至 175 m 后干流沉积物理化性质与磷形态分布特征	潘婊娟, 黎睿, 汤显强, 夏振尧, 李青云, 杨文俊, 许文年 (2615)
基于水化学和稳定同位素的白洋淀流域地表水和地下水硝酸盐来源	孔晓乐, 王仕琴, 丁飞, 梁慧雅 (2624)
天目湖沙河水库热分层变化及其对水质的影响	孙祥, 朱广伟, 笄文怡, 余茂蕾, 杨文斌, 朱梦圆, 许海, 国超旋, 余丽, 李恒鹏, 李慧赞 (2632)
重庆雪玉洞滴水水文地球化学时空变化特征及其环境意义	曾泽, 蒋勇军, 吕现福, 曾思博, 胡刘焯, 雷佳琪 (2641)
岩溶地表河旱季有色溶解有机质组成及来源: 以金佛山碧潭河为例	刘跃, 贺秋芳, 刘宁坤, 刘九雄, 王正雄, 段世辉 (2651)
托来河流域不同海拔降水稳定同位素的环境意义	李永格, 李宗省, 冯起, 肖莲桂, 吕越敏, 桂娟, 袁瑞丰, 张百娟 (2661)
五里峡水库初级生产力对水气界面二氧化碳和甲烷排放速率时空变化的影响	彭文杰, 李强, 宋昂, 靳振江 (2673)
西南山区典型河道型水库藻类功能群时空演替特征及其影响因素: 以紫坪铺水库为例	张耀文, 李洪, 李嘉, 宋洋, 张陵蕾, 李永, 蒲迅赤, 黄文典 (2680)
四明湖水库浮游植物功能类群的季节演替及其影响因子	郑诚, 陆开宏, 徐镇, 郑志明, 朱津永 (2688)
营养盐添加对水华蓝藻——卵孢金胞藻生长和竞争影响的原位实验	王梦梦, 张伟, 张军毅, 尚光霞, 杜彩丽, 王丽卿 (2698)
植物配置与进水碳氮比对沉水植物塘水质净化效果的影响	刘森, 陈开宁 (2706)
江汉平原水稻季灌排单元沟渠中氮磷变化特征及其环境风险	华玲玲, 张富林, 翟丽梅, 刘宏斌, 范先鹏, 王洪媛 (2715)
冀西北典型北方小城镇污水处理厂中抗生素的分布和去除	柴玉峰, 张玉秀, 陈梅雪, 王瑞, 柳蒙蒙, 郑嘉熹, 魏源送 (2724)
臭氧-粉末炭联用作为预处理缓解膜污染的效果与机制	董秉直, 高昊旻, 胡孟柳 (2732)
中试 SAD-ASBR 系统处理含盐废水的启动与工艺特性	于德爽, 唐佳佳, 张军, 王晓霞, 赵红, 韩长民, 孙捷 (2740)
海藻酸钙/聚 N-异丙基丙烯酰胺半互穿网络凝胶球的除磷性能	曾学阳, 骆华勇, 张耀坤, 荣宏伟, 曾子君, 钟广汇 (2748)
玉米淀粉废水短程硝化快速启动及其稳定性	龙北生, 刘迅雷, 刘红波, 杨靖新, 袁树森 (2756)
硝化细菌的培养及包埋固定化中试	杨宏, 胡银龙 (2763)
不同运行策略下厌氧氨氧化的脱氮性能	安芳娇, 彭永臻, 董志龙, 邵兆伟, 赵智超, 黄剑明, 陈永志 (2770)
高含固污泥厌氧消化中蛋白质转化规律	詹瑜, 施万胜, 赵明星, 许之扬, 阮文权, 宋联, 朱葛 (2778)
污泥富磷堆肥前后重金属赋存形态及释放能力变化	李玉, 方文, 祁光霞, 魏勇红, 刘建国, 李润东 (2786)
丝状菌污泥膨胀对脱氮除磷功能菌群的影响	高晨晨, 游佳, 陈轶, 郑兴灿, 尚巍, 张文安 (2794)
同步去除并富集磷酸盐生物膜驯化过程中微生物种群分析	孟璇, 潘杨, 章豪, 廖恒弘, 徐林建, 冯鑫, 单捷 (2802)
四环素对人工粪堆好氧堆肥过程及微生物群落演替的影响	时红蕾, 王晓昌, 李倩, 刘源 (2810)
长期定位有机物还田对关中平原夏玉米-冬小麦轮作土壤 NO 排放的影响	袁梦轩, 王晋峰, 谭跃慧, 魏静, 杨学云, 顾江新 (2819)
菌渣还田量对紫色水稻土净温室气体排放的影响	祁乐, 高明, 周鹏, 王富华, 高泳钦, 陈仕奇, 吴思琪, 邓静霖, 文婷 (2827)
¹³ C 脉冲标记法定量冬小麦光合碳分配及其向地下的输入	孙昭安, 陈清, 韩笑, 吴文良, 孟凡乔 (2837)
西南喀斯特区植被恢复对土壤氮素转化通路的影响	杨怡, 欧阳运东, 陈浩, 肖孔操, 李德军 (2845)
江苏海岸带土壤重金属来源解析及空间分布	吕建树, 何华春 (2853)
黄河下游典型区域土壤重金属来源解析及空间分布	于元赫, 吕建树, 王亚梦 (2865)
典型小城市土壤重金属空间异质性及其风险评价: 以临安市为例	郑晴之, 王楚栋, 王诗涵, 林于也, 赵科理, 吴东涛, 傅伟军 (2875)
西南某铅锌矿区农田土壤重金属空间主成分分析及生态风险评价	周艳, 陈楠, 邓绍坡, 王金忠, 张胜田, 龙涛, 李群, 林玉锁, 吴运金 (2884)
典型山核桃产区土壤重金属空间异质性及其风险评价	张红桔, 赵科理, 叶正钱, 许斌, 赵伟明, 顾晓波, 张华锋 (2893)
生物炭添加对湿地植物生长及氧化应激响应的影响	黄磊, 陈玉成, 赵亚琦, 肖广全, 杨志敏 (2904)
厌氧条件水稻土铁对砷释放的影响	王欣, 钟松雄, 陈志良, 何宏飞, 董家华, 陈晓丽 (2911)
矿业活动影响稻田土壤和稻米中重金属含量及健康风险	田美玲, 钟雪梅, 张云霞, 余元元, 庞瑞, 周浪, 宋波 (2919)
硅酸钙和生物腐殖肥复配对葱生长和镉吸收的影响	刘德玲, 尹光彩, 陈志良, 林亲铁, 刘千钧, 钟松雄, 黄玲, 张建强 (2927)
吉林四平设施土壤和蔬菜中重金属的累积特征	李莲芳, 朱昌雄, 曾希柏, 李红娜, 叶婧, 李峰, 吴翠霞 (2936)
喷施锌肥对油菜镉锌生物可给性的影响	王林, 谷朋磊, 李然, 徐应明, 孙约兵, 梁学峰, 代晶晶 (2944)
贵州草海底栖动物汞分布及其对沉积物汞的响应特征	许议元, 曾玲霞, 何天容, 陈梦瑜, 钱晓莉, 李振吉 (2953)
废旧轮胎翻新过程中多环芳烃排放及健康风险	付建平, 赵波, 黎玉清, 刘沙沙, 尹文华, 黄锦琼, 周长风, 张素坤, 贺德春, 韩静磊 (2963)
县级尺度的重庆市碳排放时空格局动态	孙秀峰, 施开放, 吴健平 (2971)
颗粒尺寸对纳米氧化物环境行为的影响	严玉鹏, 唐亚东, 万彪, 王小明, 刘凡, 冯雄汉 (2982)
防晒剂的海洋环境行为与生物毒性	朱小山, 黄静颖, 吕小慧, 杜永芬, 蔡中华 (2991)
《环境科学》征订启事 (2527)	《环境科学》征稿简则 (2723)
信息 (2826, 2852, 2910)	

广州市天河区 2016 年雨季挥发性有机物污染特征及来源解析

古颖纲^{1,2}, 虞小芳^{1,2}, 杨闻达^{1,2}, 田智林^{1,3}, 李梅^{1,2*}, 程鹏^{1,2*}

(1. 暨南大学质谱仪器与大气环境研究所, 广州 510632; 2. 广东省大气污染在线源解析系统工程技术研究中心, 广州 510632; 3. 暨南大学环境与气候研究院, 广州 510632)

摘要: 采用“GCMS/FID”在线分析方法, 对广州市区 2016 年 7 月大气 VOCs 的污染特征及来源进行了研究, 共检出了 73 种 VOCs 组分。结果表明, 观测期间总 VOCs 的小时平均浓度为 $(118.83 \pm 79.40) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 最高值为 $492.42 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 最低值为 $10.54 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。07:00 左右 TVOC 浓度出现高峰, 说明早高峰的机动车污染对该站点的 VOCs 具有较大贡献; 14:00 左右浓度最低, 与光化学损耗相关; 21:00 ~ 24:00 间 VOCs 浓度又出现高值, 可能和污染源排放或边界层压缩有关。运用 PMF 模型解析出 VOCs 的 5 个主要来源分别是: 交通污染源、溶剂使用污染、加油站污染、植物排放和餐厨废气, 其贡献分别为 29.79%、26.61%、24.86%、9.91%、8.84%; 白天交通废气源贡献最大, 而中午植物排放的贡献也明显增大; 夜间溶剂污染源和加油站污染源占比上升, 为该时段 VOCs 的主要来源。

关键词: 雨季; 广州市区; 挥发性有机物; 污染特征; 来源解析

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)06-2528-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201710178

Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in the Rainy Season of Guangzhou City

GU Ying-gang^{1,2}, YU Xiao-fang^{1,2}, YANG Wen-da^{1,2}, TIAN Zhi-lin^{1,3}, LI Mei^{1,2*}, CHENG Peng^{1,2*}

(1. Institute of Mass Spectrometer and Atmospheric Environment, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2. Guangdong Provincial Engineering Research Center for On-line Source Apportionment System of Air Pollution, Guangzhou 510632, China; 3. Jinan University Institute for Environmental and Climate Research, Guangzhou 510632, China)

Abstract: Atmospheric volatile organic compounds (VOCs) were measured in an urban area of Guangzhou on July 2016 using an on-line gas chromatography mass spectrometry/fire ion detector. Seventy-three VOCs were detected with an average concentration of $(118.83 \pm 79.40) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, a maximum concentration of $492.42 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, and a minimum concentration of $10.54 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ during the period. The peak value of the TVOC concentration appeared at about 07:00 in the morning, indicating that motor vehicle pollution had a significant contribution at the site. The minimum value appeared at about 14:00 in the afternoon, related to photochemical losses. High concentrations were also observed from 21:00 to 24:00, which was probably related to pollution emissions and boundary layer compression. Source analysis by PMF showed that the site was mainly affected by five VOC sources; vehicle exhaust, solvent use, fuel loss at fuel stations, plant emissions, and cooking exhaust, the contributions of which were 29.79%, 26.61%, 24.86%, 9.91%, and 8.84%, respectively. Vehicle exhaust was the largest source of VOCs during the daytime, while the contribution of plant emissions increased significantly at noon. The contribution of solvent uses and fuel loss at fuel stations rose during the night and became the main source of VOCs until early morning.

Key words: rainy season; Guangzhou City; volatile organic compounds (VOCs); concentration characteristics; sources apportionment

挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 是空气中普遍存在且组成复杂的一类有机污染物, 包括烷烃、烯烃、芳香烃、含氧类化合物和氯代烃等分子量小、易挥发、化学活性强的化合物。很多 VOCs 物种具有较强的光化学反应活性, 可以和氮氧化物通过光化学反应产生臭氧; 同时高碳链的 VOCs 又是二次有机气溶胶 (secondary organic aerosol, SOA) 的主要前体物, 后者是霾的主要成分之一; 此外, 部分 VOCs 还具有毒性和致癌致畸性, 对人体健康构成直接危害^[1~6]。因此, 世

界各国都制定了 VOCs 治理相关的法规政策。

科学的控制首先需要对 VOCs 来源进行区分和识别, 目前大气源解析技术的两大主流方向分别是: ①从源出发基于大气扩散模式的技术; ②从环

收稿日期: 2017-10-23; 修订日期: 2017-12-18

基金项目: 国家自然科学基金项目 (91644218); 国家重点研发计划项目 (2017YFC0210100); 科技部科技支撑项目 (2014BAC21B01); 广东省自然科学基金项目 (2015A030313339)

作者简介: 古颖纲 (1988 ~), 女, 硕士, 初级实验师, 主要研究方向为大气污染监测, E-mail: doudingxiaochou@126.com

* 通信作者, E-mail: m.li@hxmass.com; chengp@jnu.edu.cn

境受体出发的基于受体模型的技术。其中,受体模型技术是通过分析大气污染物的化学成分和物理特性来推断污染来源并估算各类污染源的贡献率,美国国家环保署(United States environmental protection agency, EPA)推荐的正交矩阵分解模型(probabilistic matrix factorization, PMF)和化学质量平衡受体(chemical mass balance, CMB)模型是受体模型的主要代表,近年来在 VOCs 源解析方面取得了很大进展^[7~17]。Na 等^[11]和 Vega 等^[12]利用 CMB 模型分别在韩国和墨西哥对大气 VOCs 进行来源解析,结果发现:韩国首尔大气 VOCs 主要来源于机动车尾气、溶剂使用、油气挥发、液化石油气和天然气,分别占 52%、26%、15%、5%和 2%;墨西哥的大气 VOCs 主要来源于机动车尾气和液化石油气的使用与泄漏,分别占 58.7%和 24.2%。我国的 VOCs 源解析主要集中在北京、上海、珠三角等地区^[13~18],文献[7, 10, 11]利用 PMF 模型分别在北京、上海、广东鹤山大气超级站对大气 VOCs 进行了来源解析,结果发现:北京大气 VOCs 羰基的主要一次污染源为交通污染、工业和溶剂使用污染、生物质相关排放,贡献分别为 26.6%、17%和 10.4%^[10];上海市中心大气 VOCs 主要来源于交通污染、溶剂型工业污染、燃料蒸发、涂料溶剂使用,其贡献依次为 25%、17%、15%和 15%^[18];鹤山大气 VOCs 对 OFP 贡献较大的物种主要来自石化源、油漆溶剂和汽油挥发源^[7]。

广州是华南地区典型特大城市,拥有 2 000 万人口,且位于污染来源复杂的珠三角核心位置,是中国污染最严重的地区之一^[19]。近 20 年来,针对广州大气 VOCs 的研究非常丰富^[20~25],但近五年来市区内 VOCs 观测结果的报道较少,尤其是 VOCs 源解析的研究较为稀缺。为了解广州市最新的大气 VOCs 污染状况和污染来源,本研究在广州市区开展了一个月的在线观测,并应用 PMF 模型对污染来源进行解析。

1 材料与方法

1.1 采样对象

本次研究的观测点位于广州市天河区暨南大学图书馆楼顶东北侧(E113.3482°, N23.1299°, 高 40 m)。该建筑四周布有大面积绿树和草坪。距离采样点的东 330 m、南 470 m、北 660 m 三面交通主干道环绕,均为双向六到十车道。西面 520 m 有一双向三车道商业街,附近分布大面积住宅区和大量餐饮商铺。观测点东面至东南面 400 m 处亦为民用住宅区。

离观测点 1 km 范围内分布 18 个公交站;3 km 范围内分布 79 个公交站(如图 1),周边无大中型污染源。采样时间从 2016 年 7 月 4~30 日为期 27 d。



图 1 观测点位置示意^[26]

Fig. 1 Observation point

1.2 采样与分析

1.2.1 VOCs 监测

采用挥发性有机物在线监测系统(中国,武汉天虹)对挥发性有机物进行在线监测分析^[7, 27~29]。该系统由预处理系统(TH-PKU 300B)、气相色谱-FID(安捷伦 7820A)、质谱仪(安捷伦 5977E)组成,检测过程如图 2。标气使用 Linde gas TO-15(65 种)和 PAMS 气体,共可检测 98 种挥发性有机物,时间分辨率为 1 h。



图 2 挥发性有机物在线监测系统样品测试流程示意

Fig. 2 Sample testing process of the VOCs on-line monitoring system

1.2.2 PMF 数据分析方法

PMF 模型由芬兰赫尔辛基大学于 20 世纪 90 年代中期开发。该方法通过将矩阵分解为因子贡献矩阵(G)和因子成分谱(F),对排放清单进行解释,不需要测量源成分谱便可获得非负的源成分谱和源贡献率,方法简便^[8,30~33],近年来在颗粒物源解析方面应用较广,在 VOCs 来源解析方面也获得成功应用^[7,9,10]。

它的原理是假设 $X(m, n)$ 矩阵, m 为污染物种数, n 为样品数,将矩阵 X 分解为源贡献矩阵 $G(n, p)$ 和源成分谱矩阵 $F(p, m)$, p 为污染源数目,有如下关系:

$$X = GF + E$$

式中, E 为残差矩阵,表示 X 与 GF 之间存在的

差异.

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{X_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{u_{ij}} \right]^2$$

通过反复迭代运算, 获得稳定的最小 Q 值, 从而确定 G 和 F 的值, G 和 F 非负.

2 结果与讨论

2.1 VOCs 时间序列及变化规律

观测期间该站点主要污染物浓度和气象参数变

化趋势如图 3 所示. 以检出的 73 种 VOCs 成分浓度的加和代表总 VOCs 浓度, 从图 3 中可以看出, 观测期间 VOCs 浓度水平有显著变化, 最低浓度出现在 2016 年 7 月 6 日中午, 仅为 $10.54 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 最高浓度出现在 2016 年 7 月 14 日 23:00, 达到 $492.42 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 总体平均浓度为 $(118.83 \pm 79.40) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 平均风速为 $1.81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 风向主要为西风 and 西南风. 数据缺失的时间点以空白断开.

图 4 为 VOCs 总浓度及分类浓度日变化情况. VOCs 总浓度 07:00 左右出现高峰, 可能与上班早

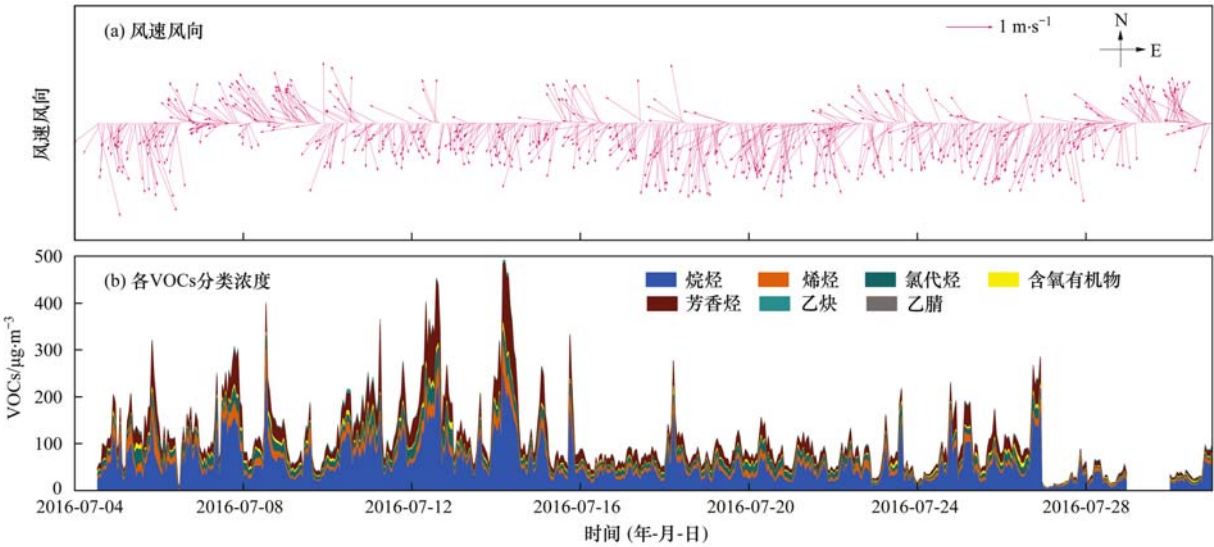
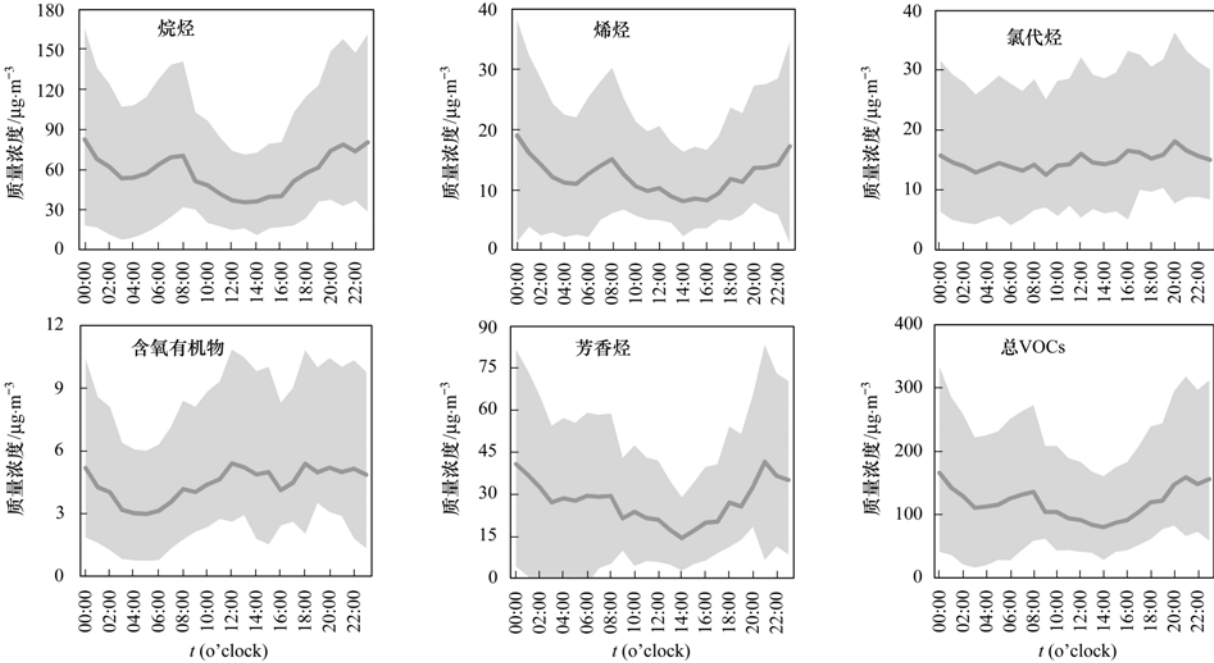


图 3 总 VOCs 浓度与风向风速的时间序列
Fig. 3 Time series of total concentration of VOCs with meteorological parameters



阴影部分表示 1 倍标准偏差

图 4 VOCs 分类浓度日变化

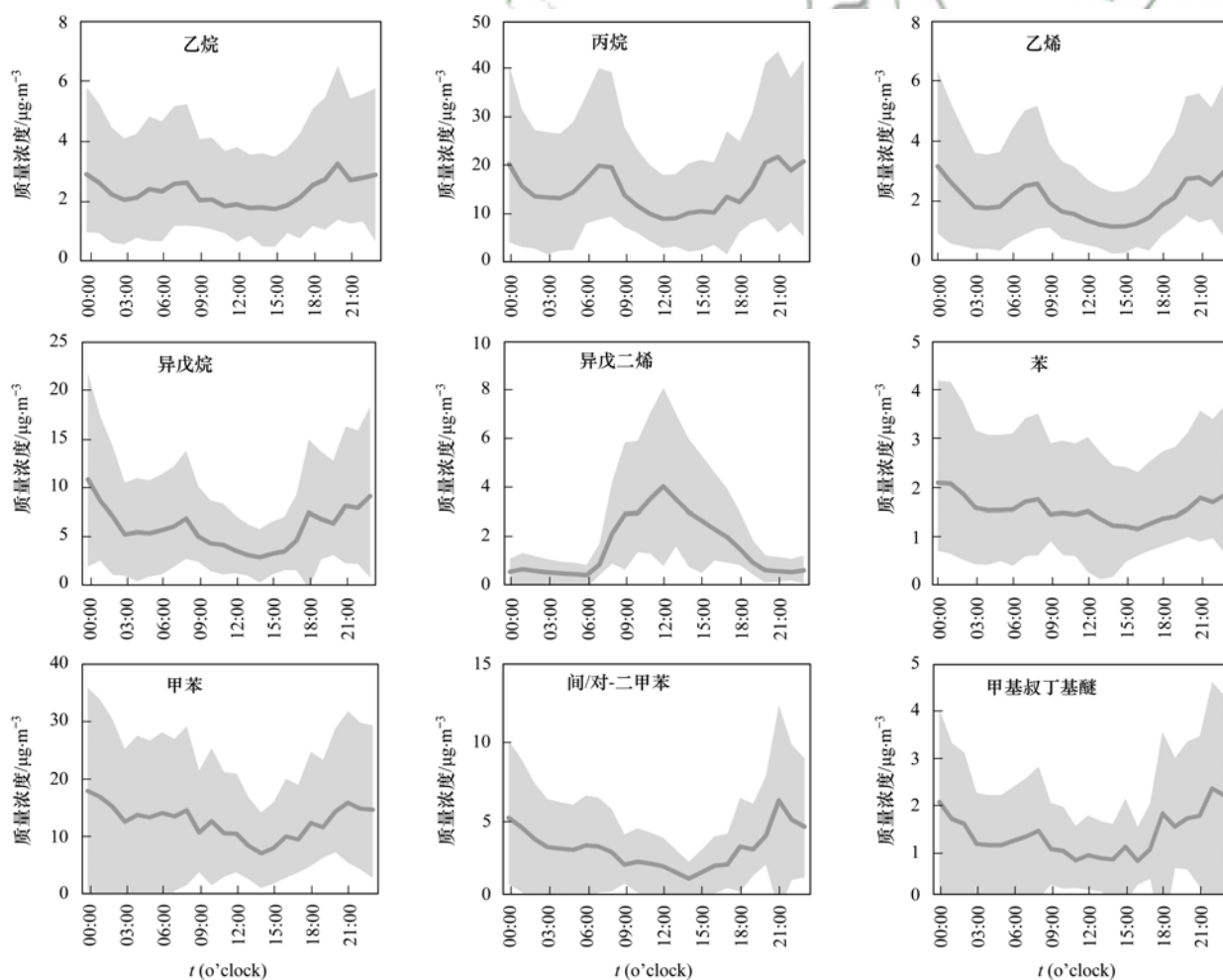
Fig. 4 Diurnal variation in the concentration of classified VOCs

高峰导致机动车尾气污染有关^[34]；中午温度上升，受边界层抬升以及光化学作用影响，浓度有所下降；晚间温度下降、大气边界层下降，使得污染物浓度逐渐升高^[34]。

烷烃、烯烃在 07:00 左右出现高峰，与交通源的关系密切。另外，烷烃、烯烃、芳香烃在夜间凌晨时分出现峰值，一方面可能是由于大气边界层收缩，使得污染物积累，另一方面可能与工业污染物排放有关。卤代烃浓度变化相对平稳，可能与持续的污染物排放有关。含氧有机物日变化明显，出现两次峰值，分别为 12:00 和 18:00，中午可能与植物排放或者光化学作用二次生成有关；晚上可能与工业排放有关。

图 5 为 VOCs 主要物种浓度日变化情况。乙烯、苯是燃烧源排放的重要来源，乙烷、丙烷是机动车尾气排放的成分、异戊烷是汽油的组分^[35]，甲基叔丁基醚是一种高辛烷值汽油添加剂^[36]。甲苯和间/

对-二甲苯与溶剂使用有关^[34]，也是机动车尾气的主要成分。异戊二烯主要来源于植物排放^[37]。如图 5，乙烷、丙烷、异戊烷、乙烯、甲基叔丁基醚的浓度在 07:00 ~ 08:00 上班高峰期同时出现峰值，说明此时污染主要来自机动车尾气排放。17:00 ~ 24:00，乙烷、异戊烷、甲基叔丁基醚浓度开始第二次升高，并在 20:00 ~ 23:00 达到高峰；而乙烯、苯的体积浓度从 15:00 开始上升，在 00:00 ~ 01:00 达到高峰；与此同时，甲苯、间/对-二甲苯两种常用溶剂在晚间多处出现高峰；说明晚间污染除了受到机动车尾气污染以外，还受到其它工业污染和气象条件影响。相比之下，苯的变化比较平缓，与苯的结构和化学性质比较稳定有关，传输过程受到化学影响相对较小。12:00 ~ 14:00，大部分污染物浓度跌至低值，而异戊二烯浓度于 06:00 ~ 17:00 间出现明显升高，与植物排放有关，说明监测点位受到植物排放的影响，与多个研究结果类似^[24, 38]。



阴影部分表示 1 倍标准偏差

图 5 VOCs 特征物种浓度日变化

Fig. 5 Diurnal variation in the concentration of characteristic VOCs

2.2 VOCs 浓度相关性

在不考虑光化学消耗的前提下,如果两种 VOCs 的来源相似,其大气浓度水平的变化也应该有很好的相似性,通过对部分 VOCs 物种之间浓度相关性的分析,可以对其来源特征进行初步分析。

如图 6,在城区机动车尾气通常为乙烯的主要来源,同时也是苯的主要来源,苯与乙烯的相关性体现

了这一特点;甲苯、正己烷均为常用溶剂,甲苯和正己烷的相关性良好,说明二者主要来自溶剂使用;甲苯与苯的相关性较苯与乙烯的相关性要好,说明溶剂使用对苯的贡献大于机动车排放。甲基叔丁基醚是汽油中的高辛烷值调和剂,也是工业合成原料和溶剂,它与乙烯的相关性一般,说明除机动车污染源外,甲基叔丁基醚还可能来自工业污染。

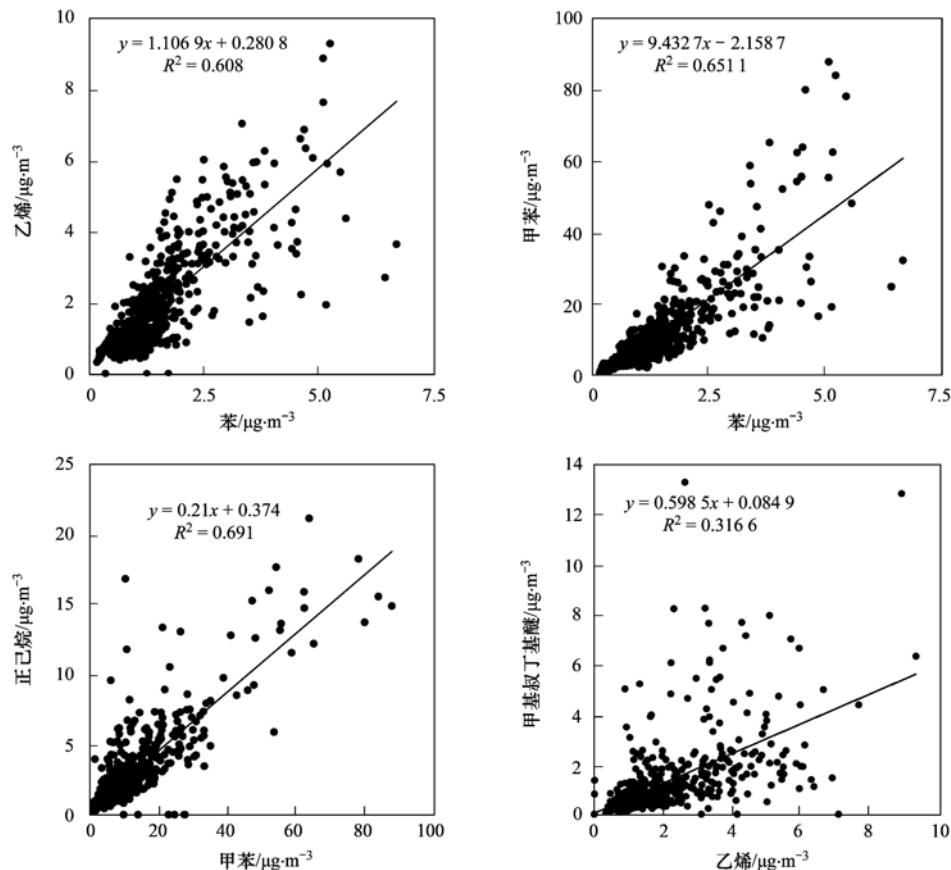


图 6 部分 VOCs 物种相关性分析

Fig. 6 Correlation analysis of some species of VOCs

2.3 PMF 模型来源解析

将 73 种检出的 VOC 物种的浓度、不确定度输入模型运算,将模拟程度低、决定系数 $R^2 < 0.36$ 的 9 种物质剔除,余下 64 种物质共 535 个有效数据,参与最终模型结果分析(如图 7~8)。

2.3.1 源成分谱分析与污染源的确定

通过 VOCs 的来源解析,共得到 5 个主要的来源因子,其物种分布和成分比例如图 7。其中柱型为因子内的成分占比情况、点状分布为该因子的物质在所有因子中的占比。

因子 1:成分比例中,芳香烃占 18%、烷烃占 31%,其次分别为卤代烃、烯烃、含氧有机物(图 7);含量较高的主要成分为:甲苯、二氯甲烷、正己烷、乙苯、间/对-二甲苯、2-甲基戊烷、邻二甲苯、

3-甲基戊烷、1,3-丁二烯[图 8(a)],累计百分比为 69.9%;其中前 8 种均为常用有机溶剂的主要成分,1,3-丁二烯则为化工合成中的重要原料;芳香烃、高链烷烃的总量为 5 因子中最高,可能与工业溶剂使用、化学合成等过程有关。推测因子 1 为化工溶剂使用过程产生的污染。

因子 2:成分组成比例中,烷烃占 68%,其次分别为芳香烃、卤代烃、烯烃、含氧有机物(图 7)。含量较高的主要成分为:丙烷、正丁烷、异丁烷、异戊烷、甲苯、二氯甲烷、乙烷、乙烯[图 8(b)],均为交通机动车尾气的主要成分^[36, 39, 40]。乙烷、丙烷、丁烷为 LPG 车尾气中的主要成分,甲苯、异戊烷、乙烯是轻型机动车尾气排放组成的首要成分^[8],异戊烷用于提高汽油辛烷值,甲苯为汽油溶剂和高辛

烷值汽油添加剂. 另外, T/B (甲苯/苯, toluene/benzene) 是 5.06, i-p/B (异戊烷/苯, i-pentane/benzene) 是 5.20, i-P/T (异戊烷/甲苯, i-pentane/toluene) 是 1.03, 与 Guo 等^[41] 所研究的机动车尾气成分比值结果相近, MTBE/B (甲基叔丁基醚/苯, methyl tert-butyl ether/benzene) 是 0.56, MTBE/T (甲基叔丁基醚/甲苯 methyl tert-butyl ether/toluene) 是 0.11, 与 Schauer 等^[42] 所研究的机动车尾气成分比值结果相近. 因子 2 的物种比例、主要成分、成分比例均符合机动车废气成分特征, 因此将因子 2 归为机动车尾气污染源.

因子 3: 成分组成比例中, 烷烃占 30%, 其次分别为芳香烃、卤代烃、烯烃、含氧有机物 (图 7). 含量较高的主要成分为: 甲苯、二氯甲烷、异戊二烯、正己烷、正丁烷 [图 8(c)]. 与其它污染源不同, 因子 3 异戊二烯含量很高, 占 4 因子异戊二烯总量的 86.8%, 为因子 3 的标志性物质; 它主要来源于植物排放, 与光照、温度变化趋势基本一致, 随着温度、光照强度增加而显著增加, 夏季日变化呈现单

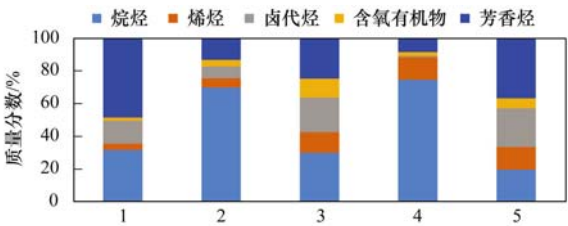


图 7 各因子的 VOCs 物种占比
Fig. 7 VOCs species composition of each factor

峰趋势^[25]. 推断因子 3 主要为植物排放源. 另外, 因子 3 中甲苯、二氯甲烷、正己烷的占比亦很高, 经了解, 绿化植物每月都会进行“灭四害”全范围的药剂喷洒, 而二氯甲烷、甲苯、正己烷是良好溶剂, 常作为杀虫剂和除草剂的溶剂使用, 可能在药剂喷涂后, 植物和土壤对药剂有吸收作用并逐渐释放到空气中, 导致植物源中亦存在溶剂释放的可能.

因子 4: 成分组成比例中, 烷烃占 74%, 其次分别为烯烃 (14%)、芳香烃 (8%)、含氧有机物、卤代烃 (图 7), 成分比例与 Zhang 等^[43] 的加油站挥发性有机物成分比例结果一致. 含量较高的主要成分

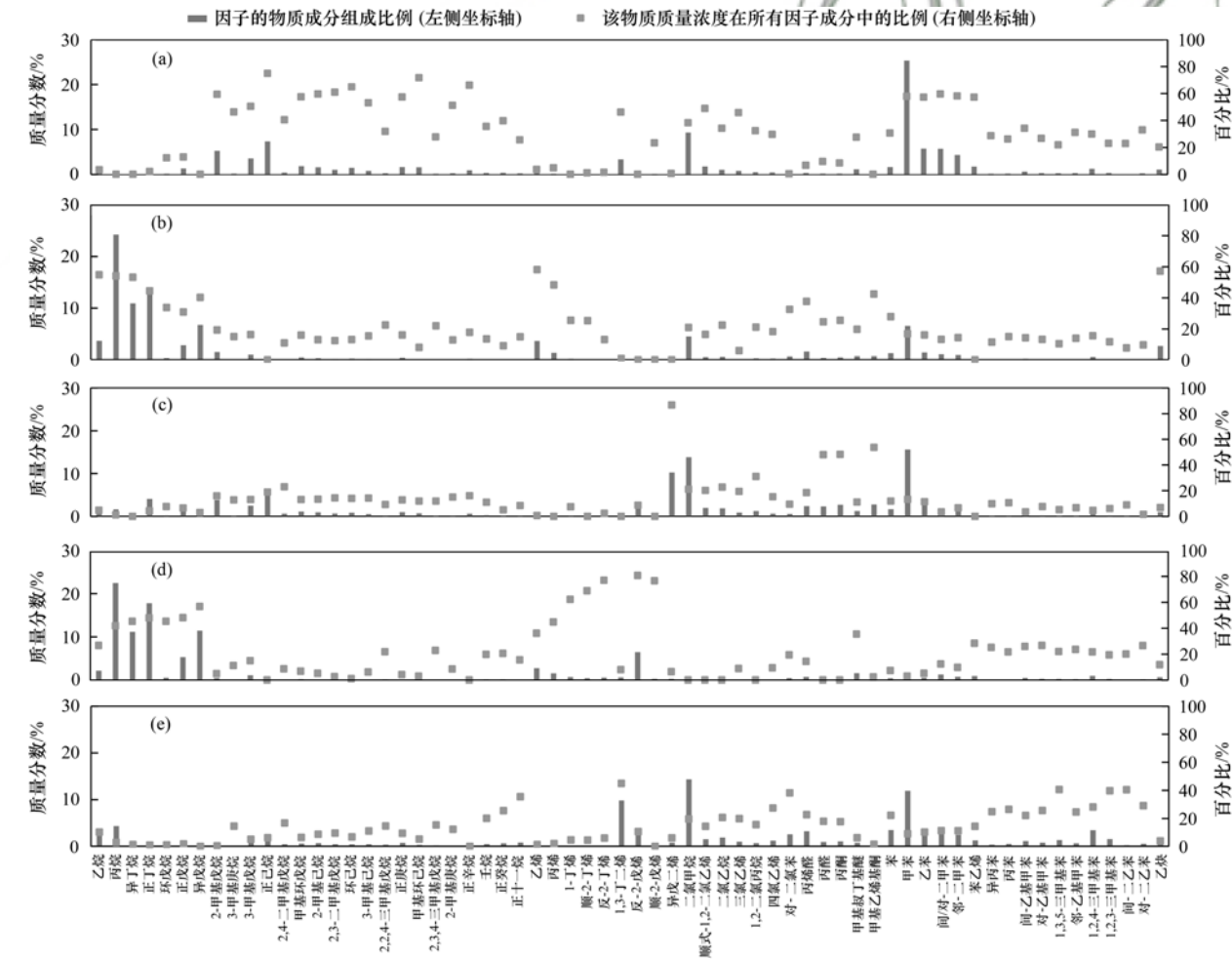


图 8 各因子 VOCs 成分谱及各 VOC 物质在所有因子中的比例
Fig. 8 VOCs spectrum of each factor and the proportion of each VOCs in all factors

为:丙烷、正丁烷、异戊烷、异丁烷、反-2-戊烯、正戊烷. 丙烷、丁烷为 LPG 的主要成分[图 8(d)], 异戊烷用于提高汽油辛烷值, 是典型的汽油挥发的示踪剂, 与燃料挥发有关. 另外, T/B 是 3.4, i-p/B 是 27.81, i-P/T 是 8.09, MTBE/B 是 3.81, MTBE/T 是 1.11, 与 Zhang 等^[43]所研究的加油站加油过程中的成分比值范围一致. 因子 4 的物种比例、主要成分、成分比例均符合加油站废气成分特征, 因此将因子 4 归为加油站污染源.

因子 5: 成分组成比例中, 芳香烃占 36%, 其次分别为卤代烃、烷烃、烯烃、含氧有机物(图 7). 不同菜系的餐饮废气物种占比差异甚远, 该成分比例与家常菜的成分比例相近, 同时可能受到其它菜系的餐饮废气影响^[44]. 含量较高的主要成分为: 二氯甲烷、甲苯、1,3-丁二烯、丙烷、苯、1,2,4-三甲苯、丙烯醛、间/对-二甲苯、乙苯[图 8(e)]. 中式快餐和家常菜尾气排放中含有高浓度的二氯甲烷和苯系物, 烧烤废气中含有高浓度的 1,3-丁二烯、丙烷^[44]. 推测因子 5 与人们的炊事活动有关, 归类为餐厨废气污染源.

2.3.2 源贡献分析

图 9 显示各污染源对观测点的源贡献情况. 交通污染、溶剂使用和加油站污染是观测点附近广州市天河区商住混合区所受到的主要污染.

观测点坐落于广州市中心天河区繁华地段, 车流量大, 距离观测点四周 700 m 内有主干道, 机动车辆来往密集; 1 km 范围内分布 18 个公交站点, 公共交通密集, 公交车、出租车主要为 LPG 燃料使

用机动车, 其日均载客量为 839 万次, 占全广州公共交通方式的 53.02%, 为大众的重要出行方式. 交通废气污染对观测点的影响最大. 观测点位于校园, 附近 200 m 内有化学试剂仓库和多个实验室, 可能受到溶剂排放影响. 另外, 加油站的燃料挥发对观测点产生的影响占 25%, 不容忽视.

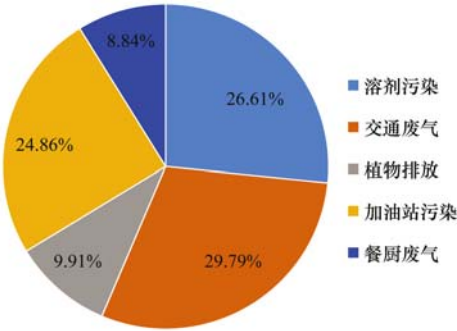


图 9 VOCs 来源贡献比例

Fig. 9 Proportion of VOCs source contribution

图 10 为观测点 VOCs 来源的时间序列图, 图 11 为 VOCs 来源日变化图. 如图 10~11 所示, 白天中午阶段 VOCs 浓度较低, 此时植物排放贡献明显增大; 日间光照强烈, 植物光合作用强, 会释放出一些 VOCs, 如异戊二烯; 这些物质虽然活性很强, 但因观测点附近 20 m 有绿树草坪环绕, 距离相近, 植物排放的 VOCs 在短时间内便被观测到, 能直接反映实时植物排放情况. 而对于距离较远污染源排放的活性物质, 易在传输过程中发生化学作用而导致浓度降低; 溶剂污染主要含乙烯、甲苯、二甲苯、二氯甲烷等性质活泼、大气寿命短的物质, 所以中

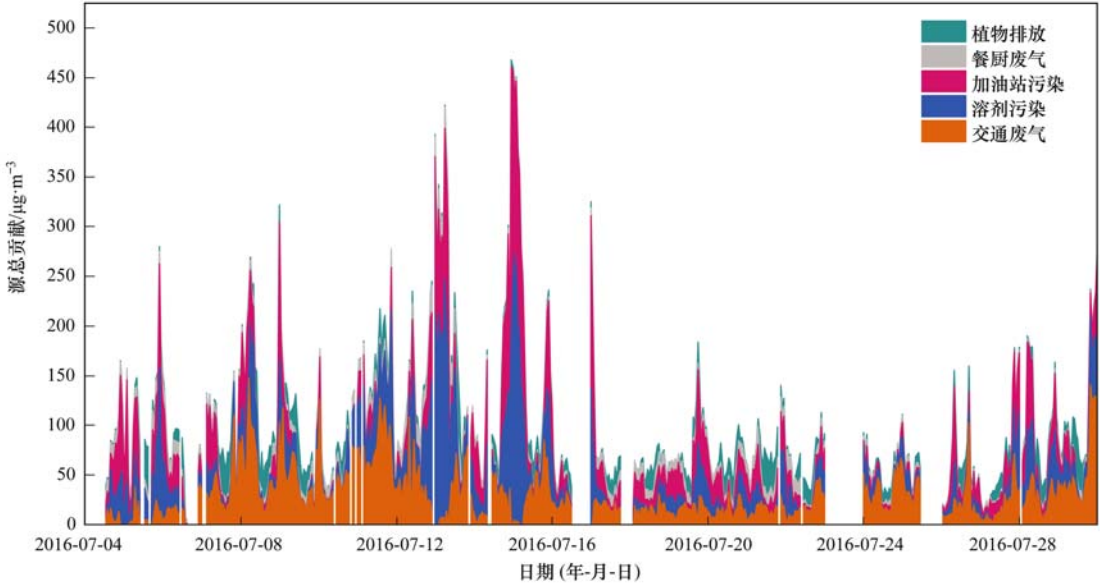


图 10 VOCs 来源时序

Fig. 10 Time series of VOCs sources

午期间该污染源并非 VOCs 的主要来源。交通废气于 08:00~20:00 间对 VOCs 的贡献均较高, 是人们活动期间的主要 VOCs 贡献源。夜间低温高湿、大气边界层低, 导致污染物浓度增大, 植物不发生光合作用, VOCs 释放减少, 浓度降低, 植物排放贡献大幅下降; 凌晨期间人类出行减少, 交通废气贡献略有下降; 溶剂污染和加油站污染贡献上升至 70%, 为 VOCs 的主要贡献源, 污染发生期间二者贡献占比甚至接近 100%。餐厨废气贡献占比均较低, 日变化平缓, 中午期间排放略有升高; 另外, 由于观测点处于广州天河商住混合区, 人们夜生活丰富, 餐厨业生意兴隆, 所以餐厨废气贡献占比夜间也稍有提高。

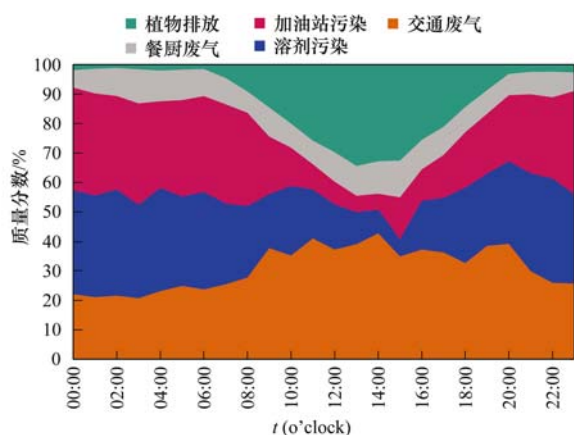


图 11 VOCs 来源贡献占比日变化

Fig. 11 Diurnal variation of VOCs source contribution ratios

3 结论

(1) 对广州城区夏季的大气 VOC 进行连续采样测量, 检出了 73 种 VOCs 组分; TVOC 小时平均浓度为 $(118.83 \pm 79.40) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 最高值为 $492.42 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 最低值为 $10.54 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

(2) 07:00 左右 TVOC 浓度出现高峰, 说明早高峰的机动车污染对该站点的 VOCs 具有较大贡献; 14:00 左右浓度最低, 与光化学损耗相关; 21:00~24:00 VOCs 浓度又出现高值, 可能与污染源排放或边界层压缩有关。

(3) 运用 PMF 模型解析出 VOCs 的 5 个主要来源分别是: 交通污染源、溶剂使用污染、加油站燃料挥发、植物排放和餐厨废气, 其贡献分别为 29.79%、26.61%、24.86%、9.91%、8.84%。

(4) 白天(08:00~20:00)交通废气是最大的 VOCs 来源, 但在中午阶段植物排放对大气 VOCs 的贡献明显增大, 且含氧有机物日变化出现峰值, 可能与植物排放或者光化学作用二次生成有关; 日

落后植物排放源占比大幅下降, 交通废气的占比也下滑, 但溶剂污染和加油站污染占比逐渐增加, 为夜间 VOCs 的主要贡献源。

致谢: 感谢 2016 年 7 月间参与综合观测所有人员的辛勤工作和帮助。

参考文献:

- [1] 杨干, 魏巍, 吕兆丰, 等. APEC 期间北京市城区 VOCs 浓度特征及其对 VOCs 排放清单的校验[J]. 中国环境科学, 2016, 36(5): 1297-1304.
Yang G, Wei W, Lv Z F, et al. Characteristics of VOCs in Beijing urban area during APEC period and its verification for VOCs emission inventory[J]. China Environmental Science, 2016, 36(5): 1297-1304.
- [2] 杨笑笑, 汤莉莉, 张运江, 等. 南京夏季市区 VOCs 特征及 O_3 生成潜势的相关性分析[J]. 环境科学, 2016, 37(2): 443-451.
Yang X X, Tang L L, Zhang Y J, et al. Correlation analysis between characteristics of VOCs and ozone formation potential in summer in Nanjing urban district[J]. Environmental Science, 2016, 37(2): 443-451.
- [3] 钟雪芬, 陈峰, 丁晖, 等. 福州清洁地区夏季和秋季 VOCs 浓度特征及化学反应活性[J]. 环境科学学报, 2016, 36(4): 1393-1401.
Zhong X F, Chen F, Ding H, et al. Concentration characteristics and chemical reactivity of ambient volatile organic compounds in summer and autumn in Fuzhou[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, 36(4): 1393-1401.
- [4] 林旭, 朱彬, 安俊琳, 等. 南京北郊 VOCs 对臭氧和二次有机气溶胶潜在贡献的研究[J]. 中国环境科学, 2015, 35(4): 976-986.
Lin X, Zhu B, An J L, et al. Potential contribution of secondary organic aerosols and ozone of VOCs in the Northern Suburb of Nanjing[J]. China Environmental Science, 2015, 35(4): 976-986.
- [5] 薛莲, 王静, 冯静, 等. 青岛市环境空气中 VOCs 的污染特征及化学反应活性[J]. 环境监测管理与技术, 2015, 27(2): 26-30.
Xue L, Wang J, Feng J, et al. Pollution characteristics and chemical reactivity of ambient VOCs in Qingdao[J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2015, 27(2): 26-30.
- [6] Sillman S. The use of NO_y , H_2O_2 , and HNO_3 as indicators for ozone- NO_x -hydrocarbon sensitivity in urban locations[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1995, 100(D7): 14175-14188.
- [7] 周炎, 钟流举, 岳珂利, 等. 典型污染时段鹤山大气 VOCs 的臭氧生成潜势及来源解析[J]. 环境监控与预警, 2014, 6(4): 1-5, 16.
Zhou Y, Zhong L J, Yue D L, et al. Potential ozone formation and emission sources of atmospheric VOCs in Heshan during typical pollution episode[J]. Environmental Monitoring and Forewarning, 2014, 6(4): 1-5, 16.
- [8] 陈分定. PMF、CMB、FA 等大气颗粒物源解析模型对比研究[D]. 长春: 吉林大学, 2011. 1-75.
Chen F D. Comparative study on PMF, CMB and FA models of

- sources apportionment of atmospheric particulates [D]. Changchun: Jilin University, 2011. 1-75.
- [9] 温彦平, 闫雨龙, 李丽娟, 等. 太原市夏季挥发性有机物污染特征及来源分析[J]. 太原理工大学学报, 2016, **47**(3): 331-336.
- Wen Y P, Yan Y L, Li L J, *et al.* Pollution characteristic and source analysis of volatile organic compounds in summer in Taiyuan[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2016, **47**(3): 331-336.
- [10] Chen W T, Shao M, Lu S H, *et al.* Understanding primary and secondary sources of ambient carbonyl compounds in Beijing using the PMF model[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2014, **14**(6): 3047-3062.
- [11] Na K, Kim Y P. Chemical mass balance receptor model applied to ambient C₂-C₉ VOC concentration in Seoul, Korea: effect of chemical reaction losses[J]. Atmospheric Environment, 2007, **41**(32): 6715-6728.
- [12] Vega E, Mugica V, Carmona R, *et al.* Hydrocarbon source apportionment in Mexico City using the chemical mass balance receptor model[J]. Atmospheric Environment, 2000, **34**(24): 4121-4129.
- [13] 陆思华, 白郁华, 张广山, 等. 大气中挥发性有机化合物(VOCs)的人为来源研究[J]. 环境科学学报, 2006, **26**(5): 757-763.
- Lu S H, Bai Y H, Zhang G S, *et al.* Source apportionment of anthropogenic emissions of volatile organic compounds[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2006, **26**(5): 757-763.
- [14] Song Y, Shao M, Liu Y, *et al.* Source apportionment of ambient volatile organic compounds in Beijing[J]. Environmental Science & Technology, 2007, **41**(12): 4348-4353.
- [15] 蔡长杰, 耿福海, 俞琼, 等. 上海中心城区夏季挥发性有机物(VOCs)的源解析[J]. 环境科学学报, 2010, **30**(5): 926-934.
- Cai C J, Geng F H, Yu Q, *et al.* Source apportionment of VOCs at city centre of Shanghai in summer [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2010, **30**(5): 926-934.
- [16] 王倩, 陈长虹, 王红丽, 等. 上海市秋季大气 VOCs 对二次有机气溶胶的生成贡献及来源研究[J]. 环境科学, 2013, **34**(2): 424-433.
- Wang Q, Chen C H, Wang H L, *et al.* Forming potential of secondary organic aerosols and sources apportionment of VOCs in autumn of Shanghai, China[J]. Environmental Science, 2013, **34**(2): 424-433.
- [17] Guo H, Cheng H R, Ling Z H, *et al.* Which emission sources are responsible for the volatile organic compounds in the atmosphere of Pearl River Delta? [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **188**(1-3): 116-124.
- [18] Cai C J, Geng F H, Tie X X, *et al.* Characteristics and source apportionment of VOCs measured in Shanghai, China [J]. Atmospheric Environment, 2010, **44**(38): 5005-5014.
- [19] Chan C K, Yao X H. Air pollution in mega cities in China[J]. Atmospheric Environment, 2008, **42**(1): 1-42.
- [20] 邹宇, 邓雪娇, 王伯光, 等. 广州番禺大气成分站挥发性有机物的污染特征[J]. 中国环境科学, 2013, **33**(5): 808-813.
- Zou Y, Deng X J, Wang B G, *et al.* Pollution characteristics of volatile organic compounds in Panyu Composition Station [J]. China Environmental Science, 2013, **33**(5): 808-813.
- [21] 解鑫, 邵敏, 刘莹, 等. 大气挥发性有机物的日变化特征及在臭氧生成中的作用——以广州夏季为例[J]. 环境科学学报, 2009, **29**(1): 54-62.
- Xie X, Shao M, Liu Y, *et al.* The diurnal variation of ambient VOCs and their role in ozone formation: case study in summer in Guangzhou[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2009, **29**(1): 54-62.
- [22] 王宇骏, 黄新雨, 裴成磊, 等. 广州市近地面臭氧时空变化及其生成对前体物的敏感性初步分析[J]. 安全与环境工程, 2016, **23**(3): 83-88.
- Wang Y J, Huang X Y, Pei C L, *et al.* Spatial-temporal variations of ground-level ozone and preliminary analysis on the sensitivity of ozone formation to precursors in Guangzhou City [J]. Safety and Environmental Engineering, 2016, **23**(3): 83-88.
- [23] 罗玮, 王伯光, 刘舒乐, 等. 广州大气挥发性有机物的臭氧生成潜势及来源研究[J]. 环境科学与技术, 2011, **34**(5): 80-86.
- Luo W, Wang B G, Liu S L, *et al.* VOC ozone formation potential and emission sources in the atmosphere of Guangzhou [J]. Environmental Science & Technology, 2011, **34**(5): 80-86.
- [24] 邹宇, 邓雪娇, 李菲, 等. 广州大气中异戊二烯浓度变化特征、化学活性和来源分析[J]. 环境科学学报, 2015, **35**(3): 647-655.
- Zou Y, Deng X J, Li F, *et al.* Variation characteristics, chemical reactivity and sources of isoprene in the atmosphere of Guangzhou[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, **35**(3): 647-655.
- [25] Zou Y, Deng X J, Zhu D, *et al.* Characteristics of 1 year of observational data of VOCs, NO_x and O₃ at a suburban site in Guangzhou, China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015, **15**(12): 6625-6636.
- [26] 杨闻达, 程鹏, 田智林, 等. 广州市夏秋季 HONO 污染特征及白天未知源分析[J]. 中国环境科学, 2017, **37**(6): 2029-2039.
- Yang W D, Cheng P, Tian Z L, *et al.* Study on HONO pollution characteristics and daytime unknown sources during summer and autumn in Guangzhou, China[J]. China Environmental Science, 2017, **37**(6): 2029-2039.
- [27] 任培芳, 柯建明, 牛瑞, 等. 预浓缩与 GC-MS 联用测定大气环境中挥发性有机物的方法研究[A]. 见: 中国环境科学学会学术年会. 中国环境科学学会 2013 年学术年会论文集[C]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013. 2373-2377.
- [28] 刘兴隆, 曾立民, 陆思华, 等. 大气中挥发性有机物在线监测系统[J]. 环境科学学报, 2009, **29**(12): 2471-2477.
- Liu X L, Zeng L M, Lu S H, *et al.* Online monitoring system for volatile organic compounds in the atmosphere[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2009, **29**(12): 2471-2477.
- [29] 王红丽. 上海市大气挥发性有机物化学消耗与臭氧生成的关系[J]. 环境科学, 2015, **36**(9): 3159-3167.
- Wang H L. Chemical loss of volatile organic compounds and its impact on the formation of ozone in Shanghai[J]. Environmental Science, 2015, **36**(9): 3159-3167.
- [30] 高蒙, 安俊琳, 杭一纤, 等. PMF 和 PCA/APCS 模型对南京北郊大气 VOCs 源解析对比研究[J]. 气象与环境学报,

- 2014, **30**(1): 43-50.
- Gao M, An J L, Hang Y X, *et al.* Comparison of PMF and PCA/APCS for VOCs source apportionment in north suburb of Nanjing[J]. *Journal of Meteorology and Environment*, 2014, **30**(1): 43-50.
- [31] 王苏蓉, 喻义勇, 王勤耕, 等. 基于 PMF 模式的南京市大气细颗粒物源解析[J]. *中国环境科学*, 2015, **35**(12): 3535-3542.
- Wang S R, Yu Y Y, Wang Q G, *et al.* Source apportionment of PM_{2.5} in Nanjing by PMF[J]. *China Environmental Science*, 2015, **35**(12): 3535-3542.
- [32] 边璐, 李田, 侯娟. PMF 和 PCA/MLR 法解析上海市高架道路地表径流中多环芳烃的来源[J]. *环境科学*, 2013, **34**(10): 3840-3846.
- Bian L, Li T, Hou J. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons using two mathematical models for runoff of the Shanghai elevated inner highway, China[J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(10): 3840-3846.
- [33] Norris G, Duvall R. EPA positive matrix factorization (PMF) 5.0 fundamentals and user guide [R]. Washington: U. S. Environmental Protection Agency Office of Research and Development, 2014. 1-10.
- [34] 朱少峰, 黄晓锋, 何凌燕, 等. 深圳大气 VOCs 浓度的变化特征与化学反应活性[J]. *中国环境科学*, 2012, **32**(12): 2140-2148.
- Zhu S F, Huang X F, He L Y, *et al.* Variation characteristics and chemical reactivity of ambient VOCs in Shenzhen[J]. *China Environmental Science*, 2012, **32**(12): 2140-2148.
- [35] Watson J G, Chow J C, Fujita E M. Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance[J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**(9): 1567-1584.
- [36] 乔月珍, 王红丽, 黄成, 等. 机动车尾气排放 VOCs 源成分谱及其大气反应活性[J]. *环境科学*, 2012, **33**(4): 1071-1079.
- Qiao Y Z, Wang H L, Huang C, *et al.* Source profile and chemical reactivity of volatile organic compounds from vehicle exhaust [J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(4): 1071-1079.
- [37] 司徒淑婷, 王雪梅, Guenther A, 等. 典型夏季珠江三角洲地区植被的异戊二烯排放[J]. *环境科学学报*, 2009, **29**(4): 822-829.
- Situ S P, Wang X M, Guenther A, *et al.* Typical summertime isoprene emission from vegetation in the Pearl River Delta region, China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, **29**(4): 822-829.
- [38] 李用宇, 朱彬, 安俊琳, 等. 南京北郊秋季 VOCs 及其光化学特征观测研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(8): 2933-2942.
- Li Y Y, Zhu B, An J L, *et al.* Characteristics of VOCs and their photochemical reactivity in autumn in Nanjing northern suburb [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(8): 2933-2942.
- [39] 区家敏, 冯小琼, 刘郁葱, 等. 珠江三角洲机动车挥发性有机物排放化学成分谱研究[J]. *环境科学学报*, 2014, **34**(4): 826-834.
- Ou J M, Feng X Q, Liu Y C, *et al.* Source characteristics of VOCs emissions from vehicular exhaust in the Pearl River Delta region[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, **34**(4): 826-834.
- [40] 陆思华, 白郁华, 张广山, 等. 机动车排放及汽油中 VOCs 成分谱特征的研究[J]. *北京大学学报: 自然科学版*, 2003, **39**(4): 507-511.
- Lu S H, Bai Y H, Zhang G S, *et al.* Study on the characteristics of VOCs source profiles of vehicle exhaust and gasoline emission [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2003, **39**(4): 507-511.
- [41] Guo H, Zou S C, Tsai W Y, *et al.* Emission characteristics of nonmethane hydrocarbons from private cars and taxis at different driving speeds in Hong Kong[J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(16): 2711-2721.
- [42] Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, *et al.* Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C₄-C₃₂ organic compounds from gasoline-powered motor vehicles [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**(6): 1169-1180.
- [43] Zhang Y L, Wang X M, Zhang Z, *et al.* Species profiles and normalized reactivity of volatile organic compounds from gasoline evaporation in china[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **79**: 110-118.
- [44] 张春洋, 马永亮. 中式餐饮业油烟中非甲烷碳氢化合物排放特征研究[J]. *环境科学学报*, 2011, **31**(8): 1768-1775.
- Zhang C Y, Ma Y L. Characterization of non-methane hydrocarbons emitted from Chinese cooking[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, **31**(8): 1768-1775.

CONTENTS

Diurnal Variation of SOA Formation Potential from Ambient Air at an Urban Site in Beijing	LIU Jun, CHU Bi-wu, HE Hong (2505)
Characteristics of Key Size Spectrum of PM _{2.5} Affecting Winter Haze Pollution in Taiyuan	YANG Su-ying, YU Xin-yang, ZHAO Xiu-yong, <i>et al.</i> (2512)
Characteristics and Source Apportionment of Water-soluble Ions in PM _{2.5} During Winter in Panjin	ZHANG Lei, JI Ya-qin, WANG Shi-bao, <i>et al.</i> (2521)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in the Rainy Season of Guangzhou City	GU Ying-gang, YU Xiao-fang, YANG Wen-da, <i>et al.</i> (2528)
Emission Characteristics of Dehydrated Sugar and Acephenanthrylene in Particles from Tropical Forest Burning	JIN Cheng-miao, CUI Min, HAN Yong, <i>et al.</i> (2538)
Construction and Application of Vertical Diffusion Index for Analyzing Weather During Pollution Events in Tianjin	CAI Zi-ying, HAN Su-qin, ZHANG Min, <i>et al.</i> (2548)
Comparison Between Atmospheric Wet-only and Bulk Nitrogen Depositions at Two Sites in Subtropical China	ZHU Xiao, WANG Jie-fei, SHEN Jian-lin, <i>et al.</i> (2557)
Emission Reduction Benefits When Eliminating Yellow-label Vehicles in the Jing-jin-ji Region	LU Ya-ling, ZHOU Jia, CHENG Xi, <i>et al.</i> (2566)
Health Assessment of the Stream Ecosystem in the North Canal River Basin, Beijing, China	GU Xiao-yun, XU Zong-xue, LIU Lin-fei, <i>et al.</i> (2576)
Pollution Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Phthalic Acid Esters During High Water Level Periods in the Wuhan Section of the Yangtze River, China	DONG Lei, TANG Xian-qiang, LIN Li, <i>et al.</i> (2588)
Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Downstream Areas of the Aojiang River, Fujian Province	ZHANG Dan-dan, GUO Ya-ping, REN Hong-yun, <i>et al.</i> (2600)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in the Sediments of the Estuary of the Tributaries in the Three Gorges Reservoir, SW China	FANG Zhi-qing, CHEN Qiu-yu, YIN De-liang, <i>et al.</i> (2607)
Assessment of Physico-chemical Properties and Phosphorus Fraction Distribution Characteristics in Sediments after Impounding of the Three Gorges Reservoir to 175 m	PAN Chan-juan, LI Rui, TANG Xian-qiang, <i>et al.</i> (2615)
Source of Nitrate in Surface Water and Shallow Groundwater Around Baiyangdian Lake Area Based on Hydrochemical and Stable Isotopes	KONG Xiao-le, WANG Shi-qin, DING fei, <i>et al.</i> (2624)
Thermal Stratification and Its Impacts on Water Quality in Shahe Reservoir, Liyang, China	SUN Xiang, ZHU Guang-wei, DA Wen-yi, <i>et al.</i> (2632)
Spatial and Temporal Variation Characteristics of Drip Water Hydrogeochemistry in the Xueyu Cave of Chongqing and Its Implications for Environmental Research	ZENG Ze, JIANG Yong-jun, LÜ Xian-fu, <i>et al.</i> (2641)
Distinguishing the Compositions and Sources of the Chromophoric Dissolved Organic Matter in a Typical Karst River During the Dry Season; A Case Study in Bitan River, Jinfo Mountain	LIU Yue, HE Qiu-fang, LIU Ning-kun, <i>et al.</i> (2651)
Environmental Significance of the Stable Isotopes in Precipitation at Different Altitudes in the Tuolai River Basin	LI Yong-ge, LI Zong-xing, GAO Hao-yang, FENG Qi, <i>et al.</i> (2661)
Spatial-Temporal Variations of CO ₂ and CH ₄ Flux Through a Water-air Interface Under the Effect of Primary Productivity in Wulixia Reservoir	PENG Wen-jie, LI Qiang, SONG Ang, <i>et al.</i> (2673)
Spatiotemporal Succession Characteristics of Algal Functional Groups and Its Impact Factors for a Typical Channel-Type Reservoir in a Southwest Mountainous Area	ZHANG Yao-wen, LI Hong, LI Jia, <i>et al.</i> (2680)
Seasonal Succession of Phytoplankton Functional Groups and Their Driving Factors in the Siminghu Reservoir	ZHENG Cheng, LU Kai-hong, XU Zhen, <i>et al.</i> (2688)
Effects of Nutrient Addition on the Growth and Competition of Bloom Forming Cyanobacterium <i>Chrysosporum ovalisporum</i> ; An In-situ Experiment	WANG Meng-meng, ZHANG Wei, ZHANG Jun-yi, <i>et al.</i> (2698)
Purification Effect of Submerged Macrophyte System with Different Plants Combinations and C/N Ratios	LIU Miao, CHEN Kai-ning (2706)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Concentration Dynamics in Natural Ditches Under an Irrigation-Drainage Unit in the Jiangnan Plain	HUA Ling-ling, ZHANG Fu-lin, ZHAI Li-mei, <i>et al.</i> (2715)
Distribution and Treatment of Antibiotics in Typical WWTPs in Small Towns in China	CHAI Yu-feng, ZHANG Yu-xiu, CHEN Mei-xue, <i>et al.</i> (2724)
Effects and Mechanism of the Combination of Ozone-PAC as a Pretreatment for the Reduction of Membrane Fouling	DONG Bing-zhi, GAO Hao-yang, HU Meng-liu (2732)
Start-up and Process Characteristics of Simultaneous ANAMMOX and Denitrification (SAD) in a Pilot-scale Anaerobic Sequencing Batch Reactor (ASBR)	YU De-shuang, TANG Jia-jia, ZHANG Jun, <i>et al.</i> (2740)
Phosphate Removal on Zirconium Alginate/Poly(<i>N</i> -isopropyl acrylamide) Hydrogel Beads with a Semi-interpenetrating Network	ZENG Xue-yang, LUO Hua-yong, ZHANG Yao-kun, <i>et al.</i> (2748)
Shortcut Nitrification Rapid Start and Stability of Corn Starch Wastewater	LONG Bei-sheng, LIU Xun-lei, LIU Hong-bo, <i>et al.</i> (2756)
Nitrifying Bacteria Culture in Entrapment Immobilization	YANG Hong, HU Yin-long (2763)
Performance of the Removal of Nitrogen During Anaerobic Ammonia Oxidation Using Different Operational Strategies	AN Fang-jiao, PENG Yong-zhen, DONG Zhi-long, <i>et al.</i> (2770)
Transformation of Protein in Sludge During High Solids Anaerobic Digestion	ZHAN Yu, SHI Wan-sheng, ZHAO Ming-xing, <i>et al.</i> (2778)
Changes in Heavy Metal Speciation and Release Behavior Before and After Sludge Composting Under a Phosphate-rich Atmosphere	LI Yu, FANG Wen, QI Guang-xia, <i>et al.</i> (2786)
Effect of Denitrification and Phosphorus Removal Microorganisms in Activated Sludge Bulking Caused by Filamentous Bacteria	GAO Chen-chen, YOU Jia, CHEN Yi, <i>et al.</i> (2794)
Microbial Population Dynamics During Domestication and Cultivation of Biofilm to Remove and Enrich Phosphate	MENG Xuan, PAN Yang, ZHANG Hao, <i>et al.</i> (2802)
Effects of Elevated Tetracycline Concentrations on Aerobic Composting of Human Feces: Composting Behavior and Microbial Community Succession	SHI Hong-lei, WANG Xiao-chang, LI Qian, <i>et al.</i> (2810)
Effect of Long-term Organic Amendments on Nitric Oxide Emissions from the Summer Maize-Winter Wheat Cropping System in Guanzhong Plain	YUAN Meng-xuan, WANG Jin-feng, TAN Yue-hui, <i>et al.</i> (2819)
Effects of Mushroom Residue Application Rates on Net Greenhouse Gas Emissions in the Purple Paddy Soil	QI Le, GAO Ming, ZHOU Peng, <i>et al.</i> (2827)
Estimation of Winter Wheat Photosynthesized Carbon Distribution and Allocation Belowground via ¹³ C Pulse-labeling	SUN Zhao-an, CHEN Qing, HAN Xiao, <i>et al.</i> (2837)
Effects of Vegetation Restoration on Soil Nitrogen Pathways in a Karst Region of Southwest China	YANG Yi, OUYANG Yun-dong, CHEN Hao, <i>et al.</i> (2845)
Identifying the Origins and Spatial Distributions of Heavy Metals in the Soils of the Jiangsu Coast	LÜ Jian-shu, HE Hua-chun (2853)
Source Identification and Spatial Distribution of Heavy Metals in Soils in Typical Areas Around the Lower Yellow River	YU Yuan-he, LÜ Jian-shu, WANG Ya-meng (2865)
Spatial Variation of Soil Heavy Metals in Lin'an City and Its Potential Risk Evaluation	ZHENG Jing-zhi, WANG Chu-dong, WANG Shi-han, <i>et al.</i> (2875)
Principal Component Analysis and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Farmland Soils around a Pb-Zn Mine in Southwestern China	ZHOU Yan, CHEN Qiang, DENG Shao-po, <i>et al.</i> (2884)
Spatial Variation of Heavy Metals in Soils and Its Ecological Risk Evaluation in a Typical <i>Carya cathayensis</i> Production Area	ZHANG Hong-ju, ZHAO Ke-li, YE Zheng-qian, <i>et al.</i> (2893)
Influence of Biochar Application on Growth and Antioxidative Responses of Macrophytes in Subsurface Flow Constructed Wetlands	HUANG Lei, CHEN Yu-cheng, ZHAO Ya-qi, <i>et al.</i> (2904)
Effect of Iron on the Release of Arsenic in Flooded Paddy Soils	WANG Xin, ZHONG Song-xiong, CHEN Zhi-liang, <i>et al.</i> (2911)
Concentrations and Health Risk Assessments of Heavy Metal Contents in Soil and Rice of Mine Contaminated Areas	TIAN Mei-ling, ZHONG Xue-mei, ZHANG Yun-xia, <i>et al.</i> (2919)
Effect of Calcium Silicate-biological Humus Fertilizer Composite on Uptake of Cd by Shallots from Contaminated Agricultural Soil	LIU De-ling, YIN Guang-cai, CHEN Zhi-liang, <i>et al.</i> (2927)
Accumulation Characteristics of Heavy Metals in Greenhouse Soil and Vegetables in Siping City, Jilin Province	LI Lian-fang, ZHU Chang-xiong, ZENG Xi-hai, <i>et al.</i> (2936)
Effect of Foliar Zinc Application on Bioaccessibility of Cadmium and Zinc in Pakchoi	WANG Lin, GU Peng-lei, LI Ran, <i>et al.</i> (2944)
Mercury Distribution of Benthonic Animals and Response to Mercury in Sediments in Caohai Wetland, Guizhou Province	XU Yi-yuan, ZENG Ling-xia, HE Tian-rong, <i>et al.</i> (2953)
Discussion of Emissions and Health Risk of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from the Retreading Process of Waste Tires	FU Jian-ping, ZHAO Bo, LI Yu-qing, <i>et al.</i> (2963)
Spatiotemporal Dynamics of CO ₂ Emissions in Chongqing: An Empirical Analysis at the County Level	SUN Xiu-feng, SHI Kai-fang, WU Jian-ping (2971)
Impact of Size on Environmental Behavior of Metal Oxide Nanoparticles	YAN Yu-peng, TANG Ya-dong, WAN Biao, <i>et al.</i> (2982)
Fate and Toxicity of UV Filters in Marine Environments	ZHU Xiao-shan, HUANG Jing-ying, LÜ Xiao-hui, <i>et al.</i> (2991)